

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-144295

(43)公開日 平成10年(1998)5月29日

(51) Int.Cl.⁸
 H 01 M 4/02
 4/04
 4/38
 4/58
 10/40

識別記号

F I
 H 01 M 4/02 D
 4/04 A
 4/38 Z
 4/58
 10/40 Z

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全5頁)

(21)出願番号 特願平8-298496

(22)出願日 平成8年(1996)11月11日

(71)出願人 000237721

富士電気化学株式会社
東京都港区新橋5丁目36番11号(72)発明者 鷲坂 博人
東京都港区新橋5丁目36番11号 富士電氣
化学株式会社内(72)発明者 名倉 秀哲
東京都港区新橋5丁目36番11号 富士電氣
化学株式会社内

(74)代理人 弁理士 尾股 行雄

(54)【発明の名称】 リチウムイオン二次電池

(57)【要約】

【課題】 負極活物質ヘリチウムイオンを効率よく吸蔵させて、負極におけるロス容量の補填を確実に行ない得るリチウムイオン二次電池を提供すること解決すべき課題とする。

【解決手段】 リチウムイオンを含む正極(1)と、リチウムイオンを吸蔵放出できる負極(2)と、非水電解液とを備えたリチウムイオン二次電池において、前記負極(2)の活物質に炭素材料を用い、この炭素材料の表面に、前記リチウムと合金を作らない導電性金属(15)を1μm以下の厚さに蒸着し、さらに、この導電性金属(15)の表面に金属リチウム(16)を蒸着したことを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムイオンを含む正極(1)と、リチウムイオンを吸収放出できる負極(2)と、非水電解液とを備えたリチウムイオン二次電池において、前記負極(2)の活物質に炭素材料を用い、この炭素材料の表面に、前記リチウムと合金を作らない導電性金属(15)を1μm以下の厚さに蒸着し、さらに、この導電性金属(15)の表面に金属リチウム(16)を蒸着したことを特徴とするリチウムイオン二次電池。

【請求項2】 前記リチウムと合金を作らない導電性金属(15)が銅であることを特徴とする請求項1に記載のリチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はリチウムイオンを含む正極と、リチウムイオンを吸収放出できる炭素材料からなる負極と、非水電解液とを備えたリチウムイオン二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、リチウムイオン二次電池は、放電容量が大きく、高電圧で高エネルギー密度であることから、その発展に大きな期待が寄せられている。

【0003】 このリチウムイオン二次電池は、充電時には、正極からリチウムイオンが放出されてこのリチウムイオンが負極に吸収され、放電時にはその逆の動作によつて充放電が行なわれるが、充電時において負極に吸収されるべきリチウムイオン、または、負極に吸収されたリチウムイオンが、電解液の分解反応に消費されたり、あるいは、炭素材料と化合物を作つたりすることにより、放電時において負極から放出されるリチウムイオン量が、吸収されたリチウムイオン量よりも少なくなる現象があり（これが負極ロス容量と称されている）、この負極ロス容量が、二次電池の高容量化を妨げる一因となつてゐる。

【0004】 そこで、従来では、前述した負極ロス容量を補填するために、負極活物質に金属リチウムを直接付着させておき、この負極活物質を電解液中に入れ、その時に生じる電位差と濃度差により、リチウムイオンを負極活物質に吸収させる方法等が試みられている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、このような方法であると、負極活物質にリチウムイオンを吸収させるのに時間がかかるだけでなく、負極活物質の表面に付着させられる金属リチウムの密度にむらが生じて、金属リチウムが溶けきらずに残ってしまい、この結果、充放電のサイクル特性に影響を与えてしまうといった不具合があつた。

【0006】 本発明は、このような従来の問題点に鑑みてなされたもので、負極活物質へリチウムイオンを効率よく吸収させて、負極におけるロス容量の補填を確実に

行ない得るリチウムイオン二次電池を提供することを解決すべき課題とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明の請求項1に記載のリチウムイオン二次電池は、前述した課題を解決するために、リチウムイオンを含む正極と、リチウムイオンを吸収放出できる負極と、非水電解液とを備えたリチウムイオン二次電池において、前記負極の活物質に炭素材料を用い、この炭素材料の表面に、前記リチウムと合金を作らない導電性金属を1μm以下の厚さに蒸着し、さらに、この導電性金属の表面に金属リチウムを蒸着したことを特徴としている。

【0008】 また、本発明の請求項2に記載のリチウムイオン二次電池は、請求項1において、前記リチウムと合金を作らない導電性金属が銅であることを特徴としている。

【0009】

【発明の実施の形態】 以下、本発明の一実施形態について、図面を参照して説明する。図1は、本実施形態に係わるリチウムイオン二次電池の縦断面図で、このリチウムイオン二次電池は、シート状の正極板1および負極板2をフィルム状のセパレータ3を挟んで重ね合わせるとともに、これらを渦巻き状に巻回すことによって形成されたスパイラル電極4と、このスパイラル電極が収納される負極端子を兼ねた有底筒状の外装缶5と、この外装缶5の開口部に絶縁ガスケット6を介して取り付けられて、この開口部を封止する封口板7と、この封口板7にスポット溶接等によって一体化された正極端子8と、この正極端子8と前記封口板7との間に介装されて、電池内圧が上昇した場合に内部ガスを外部へ放出するシート状の安全弁9と、前記正極板1と前記封口板7とを導通させる正極リード端子10と、前記負極板2と前記外装缶5とを導通させる負極リード端子11とによって構成されている。

【0010】 詳述すれば、前記正極板1は、正極活物質にLiMn₂O₄、導電材にカーボン粉末、また、結着剤にポリテトラフルオロエチレン（以下、PTFEと称す）の水性ディスパージョンを用い、これらを重量比で100:10:1の割合で混合し、水でペースト状に混練したものを、集電体としての厚さ30μmのアルミニウム箔の両面に塗布した後、乾燥・圧延して前記集電体の両面に合剤を一体形成し、ついで、所定の大きさに切断してシート状に形成したものである。

【0011】 ここで、前記PTFEの水性ディスパージョンは固形分の割合であり、前記正極活物質の重量を4.7gとした。

【0012】 そして、この正極板1は、その合剤の一部が長さ方向と直交するように搔き取られることにより集電体が露出させられ、この露出させられた部分に前記正極リード端子10がスポット溶接によって取り付けられ

ている。

【0013】また、前記負極板2は、負極活物質に炭素材料としての人造黒鉛を用い、結着剤にポリビニリデンフロリド（以下、PVD Fと称す）を用い、これらの負極活物質と結着剤とを重量比で100:5の割合で混合するとともに（ここで、前記負極活物質の人造黒鉛の重量を2.1gとした）、NMP溶剤を加えて混練してスラリーを生成し、このスラリーを集電体としての厚さ10μmの銅箔13の片面に塗布・乾燥させて合剤14を一体形成した後に、蒸着装置内に設置して前記合剤14の表面（すなわち負極活物質である人工黒鉛の表面）に、リチウムと合金を作らない金属としての銅元素15を1μm以下の厚みに蒸着し、さらに、この蒸着された銅の表面に、想定される負極ロス容量分の金属リチウム16を蒸着し、所定の大きさに切断してシート状に形成したものであり（図3参照）、2枚のシートを重ね合わせることによって負極電極となされている。

【0014】なお、前記銅15および金属リチウム16の蒸着は、銅15および金属リチウム16の加熱に抵抗加熱を用い、真空度 10^{-6} Torr以下の条件で行ない、膜厚の測定は顕微干渉計にて行なった。

【0015】そして、この負極板2は、その合剤の一部が長さ方向と直交するように掻き取られることにより集電体が露出させられ、この露出させられた部分に前記負極リード端子11がスポット溶接によって取り付けられている。

【0016】一方、このように構成された各正極板1および負極板2は、図1に示すように前述したようにセパ

レータ3を介して渦巻き状に巻回されてスパイナル電極4となされて前記外装缶5内に挿入されるとともに、その底部には絶縁底板12が設置され、さらに、前記正極リード端子10が前記封口板7へ、また、負極リード端子11が前記外装缶5の内部底面へそれぞれスポット溶接によって接続される。

【0017】このようにスパイナル電極4が挿入された外装缶5内には、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートが1:1の割合で混合された有機溶媒に、電解質としてLiPF6を1mol/lを加えて生成した電解液が2.3ml注入され、前記絶縁ガスケット6が外周に取り付けられるとともに、前記正極端子8が取り付けられた封口板7が、前記外装缶5の開口部を覆うようにしてその内側に設置された後に、前記外装缶5の開口縁部が内側へ全周に亘って加締められて、前記絶縁ガスケット6を介して前記封口板7が外装缶5に固定されるとともに、前記絶縁ガスケット6が圧縮されることにより、外装缶5の開口部が気密に封口されて、本実施形態に係わるリチウムイオン二次電池が組み上げられる。

【0018】このようにして組み上げられた本実施形態に係わるリチウムイオン二次電池に關し、組立後、温度45°Cで5日間保存した後、定電流定電圧充電（充電電流0.5C、充電電圧4.2V）と定電流放電（放電電流0.5C、放電電圧3.0V）とを100サイクル行ない、初期充電容量と初期放電容量とを測定したところ、表1に示す結果が得られ、また、サイクル特性を測定したところ、図2に示す結果が得られた。

【表1】

仕様	初期充電容量	初期放電容量	初期放電容量／初期充電容量
実施例	540(mAh)	490(mAh)	90.7%
比較例1	540(mAh)	455(mAh)	84.3%
比較例2	495(mAh)	430(mAh)	86.9%
比較例3	540(mAh)	470(mAh)	87.0%

また、比較のために以下の比較例1～3に示す条件でリチウムイオン二次電池を作成し、本実施形態と同様の条件で初期充電容量と初期放電容量、および、サイクル特性について測定し、その結果を表1および図2に示す。なお、各比較例と本実施形態とは、負極の構造が異なるのみでその他の部分は本実施形態において示した前記構成と全く同一である。

【0019】比較例1

負極電極の活物質に人造黒鉛を、また、結着剤としてPVD Fを用い、これらにNMP溶剤を加えて混練してスラリーを作成し、このスラリーを厚さ20μmの銅箔の両面に塗布・乾燥させて負極を形成し、この負極電極を用いて二次電池を作成した。

【0020】比較例2

負極電極の活物質に人造黒鉛を、また、結着剤としてPVD Fを用い、これらにNMP溶剤を加えて混練してスラリーを作成し、厚さ10μmの銅箔の片面に塗布して乾燥させた後、蒸着装置において、前記活物質の表面に銅元素を1μm超の厚さに蒸着した後に、その表面に、負極ロス容量分の金属リチウムを蒸着し、この電極を2枚重ね合わせて負極電極として二次電池を作成した。

【0021】比較例3

負極電極の活物質に人造黒鉛を、また、結着剤としてPVD Fを用い、これらにNMP溶剤を加えて混練してスラリーを作成し、厚さ10μmの銅箔の片面に塗布して乾燥させた後、蒸着装置において、負極ロス容量分の金属リチウムを、前記活物質の表面に直接蒸着し、この電極を2枚重ね合わせて負極電極として二次電池を作成し

た。

【0022】前記表1に示す結果から明らかなように、本実施形態に係わるリチウムイオン二次電池は、初期放電容量／初期充電容量が各比較例に比して2.7%～6.4%の向上が見られ、充放電効率が大幅に改善されている。

【0023】また、図2に示す結果から明らかなように、充放電のサイクル特性においても、本実施形態に係わるリチウムイオン二次電池は、充放電回数の増加にも拘わらず、ほぼ安定した放電容量が確保されている。

【0024】このように、本実施形態において高い充放電効率が得られるとともに、電池容量が大きくかつ充放電サイクル特性が大幅に改善される要因としては、負極活性物質に銅元素15を膜厚1μm以下に蒸着するとともに、この銅元素15の表面に金属リチウム16を蒸着することにより、前記銅元素15によって前記金属リチウム16が均一に分散されて負極活性物質の表面に蒸着されること、また、銅元素15の蒸着膜の膜厚が1μm以下となされていることにより、負極活性物質と金属リチウムとの導通が良好に行なわれて、前記負極活性物質へのリチウムイオンの溶け込みが円滑に行なわれること等が考えられる。

【0025】すなわち、負極ロス容量分のリチウムイオンの補填のない比較例1と金属リチウムのみを蒸着した比較例3および実施例との対比において、比較例1に対して比較例3が充放電回数が少ない領域で放電容量が大きく、かつ、実施例が充放電回数に拘わりなく放電容量が大きいことから、金属リチウム16からのリチウムイオンの補填が、電池容量の増加に寄与していることが想定される。

【0026】そして、比較例3においては、充放電回数が増加するにつれて放電容量が減少し、比較例1よりも放電容量が小さくなる現象が生じているが、これは、金属リチウムを負極活性物質に直接蒸着させた場合、蒸着された金属リチウム膜のある部位に、金属リチウムと炭素との導通が悪い箇所が生じ、この導通の悪い箇所における金属リチウムがイオン化せず、前記負極活性物質中に溶け込まないで残り、この残された金属リチウムが放電容量を低下させている原因と想定される。

【0027】このことは、実施例において金属リチウムと負極活性物質とをリチウムと合金を作らない銅元素15を介して接触させることにより、充放電サイクルに拘わりなく全般的に放電容量が高められており、この銅元素15の機能が、前記金属リチウム16と炭素との導通状

態を改善するものである。

【0028】また、比較例2のように銅元素の膜厚を1μm超とした場合、放電量が減少しており、炭素表面が銅元素で覆われたためリチウムイオンの出入りが抑制されると考えられる。

【0029】なお、前述した一実施形態は一例であって、設計要求等に基づき種々変更可能である。たとえば、前記実施形態においては、円筒形の二次電池を示したが、ボタン形等その他の形状とすることも可能であり、また、リチウムと合金を作らない金属として銅15を例示したが、これは、銅15が特に導電性に優れている点に注目して採用したものであり、電池の種類等により他の金属に変更してもよいものである。

【0030】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の請求項1に係わるリチウムイオン二次電池によれば、負極活性物質の表面にリチウムと合金を作らない導電性金属を1μm以下の厚さに蒸着し、この導電性金属の表面に金属リチウムを蒸着した構成とすることにより、金属リチウムと負極活性物質との導通状態を良好なものとして、負極のロス容量分のリチウムイオンを負極活性物質中に円滑にかつ確実に溶け込ませ、これによって、初期の充放電効率を高めることができるとともに、電池用容量を増加させ、さらに、充放電サイクル特性を向上させることができる。

【0031】また、本発明の請求項2に係わるリチウムイオン二次電池によれば、請求項1におけるリチウムと合金を作らない導電性金属に銅を用いることにより、前記金属リチウムと負極活性物質との導通を確実に行なって、請求項1において得られる作用効果を一層確実なものとすることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施形態に係わるリチウムイオン二次電池の縦断面図である。

【図2】本発明の一実施形態に係わるリチウムイオン二次電池および従来のリチウムイオン二次電池の充放電サイクル特性図である。

【図3】負極板の拡大縦断面図である。

【符号の説明】

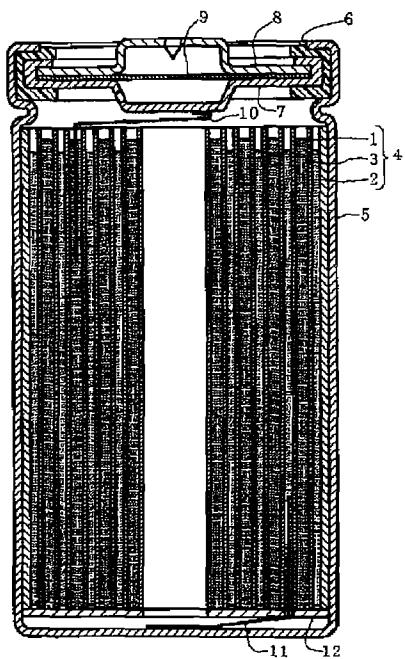
1 正極板

2 負極板

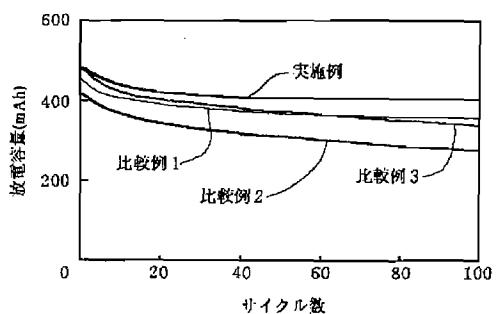
15 銅(導電性金属)

16 金属リチウム

【図1】



【図2】



【図3】

